

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-504872

(P2001-504872A)

(43) 公表日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	
B 0 1 J 39/16		B 0 1 J 39/16	
C 0 8 J 3/03	CEW	C 0 8 J 3/09	
3/075	CEW	7/04	Z
3/09		D 0 1 F 6/32	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-518491  
(86) (22) 出願日 平成9年10月15日 (1997. 10. 15)  
(85) 翻訳文提出日 平成11年4月15日 (1999. 4. 15)  
(86) 国際出願番号 PCT/US 97/18423  
(87) 国際公開番号 WO 98/16581  
(87) 国際公開日 平成10年4月23日 (1998. 4. 23)  
(31) 優先権主張番号 60/028, 501  
(32) 優先日 平成8年10月15日 (1996. 10. 15)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, JP

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国 19898 デラウェア州  
ウィルミントン マーケット ストリート  
1007  
(72) 発明者 カーティン, デニス, エドワード.  
アメリカ合衆国 28304 ノースカロライナ州  
フェイトヴィル プレインフィールド  
コート 2704  
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高フッ素化イオン交換ポリマー粒子含有組成物

(57) 【要約】

固形および液体組成物は、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約3.3以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含む。組成物は、少なくとも約2.5重量%の粒子の粒度が約2 nmないし約30 nmである。

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-504872

(P2001-504872A)

(43) 公表日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	サーチド* (参考)
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	
B 0 1 J 39/16		B 0 1 J 39/16	
C 0 8 J 3/03	CEW	C 0 8 J 3/09	
3/075	CEW	7/04	Z
3/09		D 0 1 F 6/32	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-518491  
(86) (22) 出願日 平成9年10月15日 (1997.10.15)  
(85) 翻訳文提出日 平成11年4月15日 (1999.4.15)  
(86) 国際出願番号 PCT/US 97/18423  
(87) 国際公開番号 WO 98/16581  
(87) 国際公開日 平成10年4月23日 (1998.4.23)  
(31) 優先権主張番号 60/028,501  
(32) 優先日 平成8年10月15日 (1996.10.15)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GE, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, JP

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・スムール・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国 19898 デラウェア州  
ウィルミントン マーケット ストリート  
1007  
(72) 発明者 カーティン, デニス, エドワード,  
アメリカ合衆国 28304 ノースカロライナ州  
フェイトヴィル プレインフィールド  
コート 2704  
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高フッ素化イオン交換ポリマー粒子含有組成物

(57) 【要約】

固形および液体組成物は、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含む。組成物は、少なくとも約25重量%の粒子の粒度が約2nmないし約30nmである。

## 【特許請求の範囲】

1. 固形状の組成物であって、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、かつ該粒子の少なくとも約25重量%は、粒度が約2nmないし約30nmであることを特徴とする組成物。
2. 前記粒子の約50重量%が約2nmないし約30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項1に記載の組成物。
3. 前記粒子の約90重量%が約2nmないし約30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項1に記載の組成物。
4. 前記組成物は室温で水に分散可能であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。
5. 前記組成物は室温で水の中で安定なコロイドを形成することを特徴とする請求項4に記載の組成物。
6. 前記組成物はカルボニル結合を含む成分が実質的に無いことを特徴とする請求項1に記載の組成物。
7. 前記イオン交換ポリマーは、過フッ素化されていることを特徴とする請求項1に記載の組成物。
8. 固形状の組成物であって、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、該粒子はポリマー鎖が折り畳まれている構造を持ち、さらにフッ素原子が前記粒子の内側に向かって配向しており、また前記スルホン酸塩基が前記粒子の表面に集中していることを特徴とする組成物。
9. 十分なスルホン酸塩基が前記粒子の前記表面にあることで、前記組成物を室温で水に再分散させることで安定なコロイドが形成されることを特徴とする請求項8に記載の組成物。
10. 前記粒子の少なくとも50%は単分子であることを特徴とする請求項8に記載の組成物。
11. 前記粒子の少なくとも90%は単分子であることを特徴とする請求項8に

記載の組成物。

12. 前記粒子の少なくとも約25重量%は粒度が約2nmないし約30nmであることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

13. 水溶性の液体組成物であって、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を約0.5ないし約50重量%含み、かつ該粒子の少なくとも約25重量%は粒度が約2nmないし約30nmであることを特徴とする組成物。

14. 前記粒子の少なくとも約50重量%が約2nmから約30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項13に記載の組成物。

15. 前記粒子の少なくとも約90重量%が約2nmないし約30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項13に記載の組成物。

16. 前記組成物はアルコールを実施的に含まないことを特徴とする請求項13に記載の組成物。

17. 前記組成物は有機液体を実施的に含まないことを特徴とする請求項13に記載の組成物。

18. 前記液体媒体は本質的に水からなることを特徴とする請求項13に記載の組成物。

19. 前記組成物は安定なコロイドであることを特徴とする請求項13に記載の組成物。

20. 約5ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項13に記載の組成物。

21. 約10ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項13に記載の組成物。

22. 約20ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項13に記載の組成物。

23. 水溶性の液体組成物であって、約5重量%以下の水と、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる約0.5ないし約50重量%の粒子とを含み、さらに該粒子の少

なくとも約25重量%は粒度が約2nmないし約30nmであることを特徴とする組成物。

24. 前記粒子の約50重量%が約2nmから約30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項23に記載の組成物。

25. 前記粒子の約90重量%が約2nmないし約30nmの粒度を持つことを

特徴とする請求項23に記載の組成物。

26. 前記組成物は実質的に水を含まないことを特徴とする請求項23に記載の組成物。

27. 前記組成物は安定なコロイドであることを特徴とする請求項23に記載の組成物。

28. 約5ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項23に記載の組成物。

29. 約10ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項23に記載の組成物。

30. 約20ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項23に記載の組成物。

31. 前記非水溶性の液体媒体は、極性で低分子の有機液体を含むことを特徴とする請求項23に記載の組成物。

32. 前記液体媒体は、水混和性有機液体であることを特徴とする請求項31に記載の組成物。

33. 前記液体媒体は、最も好ましい有機液体としては、低級(C<sub>1-4</sub>)アルコール、酢酸、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、アセトニトリル、テトラメチレンサイクリックスルホン、サクシノニトリル、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項32に記載の組成物。

34. 液体組成物であって、約0.5ないし約50重量%の高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子と、異なる組成の粒子とを液体分散媒体に含み

、さらに、前記イオン交換ポリマーからなる粒子は、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下であり、該粒子の少なくとも約25重量%は粒度が約2nmないし約30nmであることを特徴とする組成物。

35. 前記粒子の少なくとも約50重量%が約2nmから約30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項34に記載の組成物。

36. 前記粒子の少なくとも約90重量%が約2nmないし約30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項34に記載の組成物。

37. 前記異なる組成からなる粒子は、充填剤、触媒、伝導性粒子、強化フィブリル、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項34に記載の組成物。

38. 水溶性の液体組成物を調製する方法であって、ポリマーを約2nmから約30nmの粒度を持つ粒子が少なくとも約25重量%含まれる粒子にするために、加圧された容器内でポリマーを水溶性の液体分散媒体に接触させる接触工程を有し、前記容器の内容物を冷やして約100℃以下にすること、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーからなる粒子を含む水溶性の液体組成物を回収することで、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換率が約33以下である高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを持つ粒子を含む水溶性の液体組成物を調製することを特徴とする方法。

39. 前記接触工程は、実質的に水混和性アルコールを含まない分散媒体中で、約150℃から約350℃の温度でもって実施し、さらに前記容器の内容物を十分に攪拌し、少なくとも約150秒<sup>-1</sup>の剪断力に容器の内容物をさらすことを特徴とする請求項38に記載の方法。

40. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程の際に、前記攪拌は前記容器の内容物を少なくとも約300秒<sup>-1</sup>の剪断力にさらすことを特徴とする請求項39に記載の方法。

41. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程の際に、前記攪拌は前記容器の内容物を少なくとも約1000秒<sup>-1</sup>の剪断力にさらすことを特徴とする請求項39に記載の方法。

42. 前記方法は攪拌オートクレープ内で実施されることを特徴とする請求項38に記載の方法。

43. 前記方法は耐酸性の容器内で実施されることを特徴とする請求項38に記載の方法。

44. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程を行う時間は約10時間以下であること特徴とする請求項38に記載の方法。

45. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程を行う時間は約5時間以下であること特徴とする請求項38に記載の方法。

46. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程を行う温度は約220℃ないし約300℃であることを特徴とする請求項39に記載の方法。

47. 前記分散媒体は、実質的に水混和性有機化合物を含まないことを特徴とする請求項38に記載の方法。

48. 前記分散媒体は、本質的に水からなることを特徴とする請求項38に記載の方法。

49. 回収された前記水溶性の液体組成物は、約5重量%ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項38に記載の方法。

50. 前記分散媒体は、非反応性、実質的に水不混和性有機化合物および二酸化炭素からなる群から選択される分散補助添加剤を0.5重量%ないし75重量%含むことを特徴とする請求項38に記載の方法。

51. 前記イオン交換ポリマーは過フッ素化されていることを特徴とする請求項38に記載の方法。

52. 固形組成物を生成するために、前記水溶性の液体組成物から液体成分を除去する工程をさらに含むことを特徴とする請求項38に記載の方法。

53. 前記液体成分を除去する工程は、前記イオン交換ポリマーの凝集温度よりも低い温度で蒸発を行うことで実施することを特徴とする請求項52に記載の方法。

54. 前記回収された液体組成物を $H_2O_2$ と接触させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項38に記載の方法。

55. 前記接触工程の間、前記ポリマーはスルホン酸のかたちであることを特徴とする請求項38に記載の方法。

56. 前記ポリマーは、最初にスルホン酸のかたちであり、前記接触工程は、弱酸の金属またはアンモニウム塩の存在下で行うことで、前記回収された水溶性液体組成物内の前記粒子を金属またはアンモニウム塩のかたちにすることを特徴とする請求項38に記載の方法。

57. スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたポリマーからなる薄膜を製造する方法であって、液体分散媒体と、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、かつ該粒子の少なくとも約25重量%は、粒度が約2nmないし約30nmである高度にフッ素化された約0.5重量%ないし約50重量%のイオン交換ポリマーとを含む液体組成物をキャストする工程と、前記組成物から前記液体分散媒体を取り除くことで前記イオン交換ポリマーからなる非凝集薄膜を形成する工程とを有することを特徴とする方法。

58. 前記イオン交換ポリマーの凝集温度よりも高い温度に前記非凝集薄膜を加熱することを特徴とする請求項57に記載の方法。

59. 前記液体分散媒体はさらに界面活性剤を含むことを特徴とする請求項57に記載の方法。

60. スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーからなる長く伸びた形状の製品を作る方法であって、

液体分散媒体と、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、かつ該粒子の少なくとも約25重量%は、粒度が約2nmないし約30nmである高度にフッ素化された約0.5重量%ないし約50重量%のイオン交換ポリマーとを含む液体組成物を押し出す工程と、前記液体分散媒体を前記押し出された組成物から除去することで前記イオン交換ポリマーからなる非凝集に形状化された製品を形成する工程とを有することを特徴とする方法。

61. 前記イオン交換ポリマーの凝集温度よりも高い温度に前記非凝集に形状化



された製品を加熱することを特徴とする請求項60に記載の方法。

62. 前記形状化された製品は繊維であることを特徴とする請求項60に記載の方法。

63. スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含む製品を製造する方法であって、液体分散媒体を含む液体組成物と、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、かつ該粒子の少なくとも約25重量%は、粒度が約2nmないし約30nmである高度にフッ素化された約0.5重量%ないし約50重量%のイオン交換ポリマーとを含む液体組成物を、基質に塗布する工程と、前記液体組成物から前記液体分散媒体を除去することによって非凝集イオン交換ポリマーを形成する工程とを有することを特徴とする方法。

64. 前記イオン交換ポリマーの凝集温度よりも高い温度に前記非凝集イオン交換ポリマーを加熱することを特徴とする請求項63に記載の方法。

65. 前記基質は非孔質性であり、前記イオン交換ポリマーは前記基質上に表面被覆を形成することを特徴とする請求項63に記載の方法。

66. 前記基質は、多孔性で、前記基質の内側に前記イオン交換ポリマーが取り込まれる部分を少なくとも持つことを特徴とする請求項63に記載の方法。

67. 前記液体組成物は、さらに異なる組成の粒子を含むことを特徴とする請求項63に記載の方法。

68. 前記基質は、前記イオン交換ポリマーとは異なる組成を持つフルオロポリマーを有し、前記液体分散媒体は水溶性であり、さらに前記基質に対する前記イオン交換ポリマーの粘性を高める界面活性剤を含むことを特徴とする請求項63に記載の方法。

69. 前記基質は、前記基質に対する前記イオン交換ポリマーの粘性を高めるために前記組成物の塗布に先立って処理される前記イオン交換ポリマーとは異なる組成を持つフルオロポリマーを有することを特徴とする請求項63に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 高フッ素化イオン交換ポリマー粒子含有組成物

発明の背景

本発明は、スルホン酸塩官能基を持つ高フッ素化イオン交換ポリマーからなる粒子を含有する固形および液体組成物、該組成物を製造する方法、さらに該組成物を用いて製造された製品に関する。

過フッ素化イオン交換ポリマーの液体組成物を、イオン交換薄膜の製造および修復に利用すること、導電性あるいは絶縁性粒子含有塗薄膜として、さらに別の用途でもって使用することが知られている。そのような組成物がしばしば溶液と呼ばれる一方で、該組成物は一般にポリマー粒子の分散とみなされる。

G r o t の米国特許第4, 433, 082号は、当量が1025ないし1500のスルホン酸基またはその塩類を持つ過フッ素化イオン交換ポリマーを含有する液体組成物を調整するプロセスを開示している。米国特許第4, 433, 082号での使用に好ましい媒体は、20ないし90重量%の水と10ないし80重量%の有機化合物（低級アルコール等）とを含む。米国特許第4, 433, 082号は水のみを用いて液体組成物の調製が可能であることを示唆しているにも関わらず、アルコールを用いずに液体組成物を製造する有用なプロセスは開示されていない。

米国特許第4, 433, 082号にもとづいて製造され、かつ1種類以上の低級アルコールと一緒に水を含有する組成物は、デュポン社 (E.I. Du Pont de Nemours and Company) からN A F I O N（登録商標）という商品名で市販されている。現在、市販の組成物は、約30ないし60重量%の水、15ないし30重量%の1-プロパノール、15ないし30重量%の2-プロパノール、さらに1.0重量%未満（全体で）の、メタノール、混合エーテル、および他の揮発性有機化合物（V O C）から構成される雑多成分からなる媒体に含まれるスルホン酸基を持つ最大で10重量%の過フッ素化イオン交換ポリマーを含むことができる。

一般的な市販の組成物は、スルホン酸基を持つ過フッ素化イオン交換ポリマーを公称5重量%、媒体中に含むもので、また該媒体は45重量%の水、22重量%

の1-プロパノール、22重量%の2-プロパノール、3重量%のメタノール、および3重量%の混合エーテルおよび他のVOCを含む。

多くの用途において、アルコールをそれらの組成物に含ませる必要はない。例えば、既知の組成物はしばしば燃料電池のような電気化学電池のための触媒粒子を含む電極の製造に使用される。触媒粒子にアルコール蒸気をさらすことで、望ましくない副作用が生じ、アルコール蒸気が触媒にさらされると、望ましくない副作用が生じ、さらに引火危険物となり得る可能性がある。一般に、アルコールが存在するということは、組成物を使用した際にアルコールあるいはその分解生成物が揮発することを意味する。VOCの放出が化合物の損失のみならず、環境保護の権威によって課されている報告要件や制限を受ける。回収システムを適用することができるが、一般に多額の投資が必要であり、稼働費用、特に小規模で稼働させる上で費用効果が得られるようなものとは思えない。

既知の組成物に含まれるアルコールは、減圧蒸留によって、部分的に、あるいは全体的に取り除くことができ、アルコール分の少ない、あるいは本質的に水のみを含む組成物が得られる。しかし、処理工程が追加されることからそのような組成物は効果なものとなる。また、アルコールの放出あるいは回収に関連した問題は、組成物からアルコールを除去するのに使用されるプロセスに関係している。

わずかな水分あるいは無水でアルコールあるいは他の有機媒体を含む非水系組成物がいくつかの用途で求められている。共沸蒸留等のプロセスによって水とアルコール系溶剤との混合物を含む既知の組成物をアルコール系溶剤のみの組成物に変換することができる。しかし、そのようなプロセスは時間および費用がかかる。

さらに、市販の組成物は一般に低濃度のポリマー（5重量%程度）を有しており、より高い濃度が求められる用途には不適當である。例えば、被薄膜形成する場合、組成物を繰り返して塗布することによって所望の厚さの被薄膜を形成するプロセスがしばしば必要となる。しかし、そのようなプロセスは複雑で、時間および費用がかかる。

### 発明の要約

本発明は、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が約33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーを含む固形および液体組成物を提供する。組成物中の粒子の少なくとも約25重量%は、その粒度が約2 nmから約30 nmである。好ましくは、組成物は粒度が約2 nmから約30 nmである粒子を少なくとも約50重量%、最も好ましくは90重量%含む。好ましくは、固形組成物は室温で水に分散可能であり、最も好ましくは安定なコロイドを形成する。

本発明にもとづく固形組成物の別の態様によれば、粒子はポリマー鎖が折り畳まれている構造を持つ。フッ素原子が粒子の内側に向かって配向しており、またスルホン酸塩基がその表面に集中している。本発明の好ましい形態によれば、十分なスルホン酸塩基が表面にあることで室温で水に再分散可能な原料が作られる。さらに、少なくとも50%の粒子は単分子（すなわち、各々の粒子が本質的に一つのポリマー分子からなる）であることが望ましい。最も好ましくは、粒子の少なくとも90%が単分子である。好ましくは、少なくとも約25重量%の上記粒子の粒度が約2 nmないし約30 nmである。

本発明にもとづく液体組成物は、約0.5ないし約50重量%のポリマーを含む非水性の液体媒体または水溶性の液体媒体を含むことができる。水溶性の液体組成物は、好ましくは実質的に水混和性アルコールを含まず、より好ましくは実質的にすべての有機液体を含まない。本発明の一つの好ましい形態では、媒体は本質的に水からなる。非水組成物は、5重量%以下の水を含み、好ましくは非水媒体は小さな極性分子有機液体 (a polar small molecule organic liquid) を含む。

イオン交換粒子と異なる組成を持つ粒子も含む液体組成物もまた、本発明によって提供される。

本発明は、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換率が約33以下である高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを持つ粒子を含む水溶性の液体組成物を調製する方法も提供する。この方法は、約2 nmから約30 nmの粒度を持つ粒子

が少なくとも約25重量%含まれる粒子にポリマーをするために、加圧された容

器内でポリマーを水溶性の液体分散媒体に接触させる工程を含む。容器の内容物を冷やして約100℃以下にし、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーからなる粒子を含む水溶性の液体組成物を回収する。好ましくは、この方法で使用する分散媒体は実質的に水混和性アルコールを含まず、また温度は約150℃から約300℃、さらに前記容器の内容物を十分に攪拌し、少なくとも約150秒<sup>-1</sup>の剪断力に容器の内容物をさらす。

本発明の好ましい一形態によれば、分散媒体は本質的に水からなる。

本発明の好ましい別の形態によれば、分散媒体は非反応的で、実施的に水不混和性有機化合物および二酸化炭素からなる群から選択される分散補助添加剤を0.5ないし75重量%含む。

この方法で生産された水溶性組成物は、液体成分を除去することによって、好ましくはイオン交換ポリマーの凝集温度 (coalescence temperature) よりも低い温度で蒸発させることによって、固形組成物に変換することができる。

本発明はまた、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーから繊維等の伸長させた製品および薄膜を製造する方法を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、米国特許第4,433,082号で調製された従来の液体組成物と本発明にもとづく液体組成物試料とに関して  $\text{nm}^{-1}$  単位の散乱ベクター ( $q$ ) に対して相対強度をプロットすることで、小角X線散乱 (SAXS) データを表したグラフである。

図2は、 $\text{TiO}_2$  粒子上に蒸着した本発明にもとづく固形組成物の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

#### 詳細な説明

##### イオン交換ポリマー

本発明に適用されるポリマーは、スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーである。「高度にフッ素化された (Highly fluorinated)」の意味は、ポリマーに含まれるハロゲンおよび水素原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子である。もっとも好ましくは、ポリマーは過フッ素化されて

いる。「スルホン酸塩官能基(sulfonate functional groups)」という用語は、スルホン酸基またはスルホン酸基の塩類のいずれかに言及するものであって、好ましくはアルカリ金属またはアンモニウム塩である。もっとも好ましくは、官能基は式： $-SO_3X$ で表され、該式中、 $X$ は $H$ 、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ または $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$ 、また $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ は同一または異なるもので、 $H$ 、 $CH_3$ 、または $C_2H_5$ である。ポリマーがプロトン交換に使用される用途では、ポリマーのスルホン酸型が好ましい。すなわち、上記式において $X$ が $H$ である。

好ましくは、ポリマーは陽イオン交換基を運ぶ側鎖を持つ主鎖に結合した反復側鎖を持つポリマー主鎖を有する。可能な重合体は2つ以上のモノマーのホモポリマーまたはコポリマーを含む。共重合体は一般にポリマー主鎖に対して炭素原子を提供し、かつノンフリクショナルモノマーである一つのモノマーから形成される。第2のモノマーは、ポリマー主鎖に対して両炭素原子を提供し、さらにスルホン酸塩官能基を続けて加水分解することができる陽イオン交換基またはその前駆体、例えばスルホニルフルオリド基( $-SO_2F$ )を側鎖が持つことにも貢献する。例えば、スルホニルフルオリド基( $-SO_2F$ )を持つ第2のフッ素化ビニルモノマーとともに第1のフッ素化ビニルモノマーからなるコポリマーを使用することができる。可能性のある第1のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、ビニルフルオリド、弗化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、過フルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびそれらの混合物が挙げられる。可能性のある第2のモノマーとしては、スルホン酸塩基または所望の側鎖をポリマーに与えることができる前駆体基を持つ様々な弗素化ビニルエーテルがあげられる。第1のモノマーもまた、スルホン酸塩官能基のイオン交換機能を妨げない側鎖を持つものであってもよい。必要に応じて、それらのポリマーに追加のモノマーを取り込むことも

も可能である。

本発明で使用される好ましいポリマーの種類としては、高度にフッ素化され、

最も好ましくは過フッ素化された炭素主鎖を持ち、さらに側鎖が式  $-(O-CF_2CFR_r)_a-O-CF_2CFR'_rSO_3X$  によって表される。この式中、 $R_r$  および  $R'_r$  は F、Cl、またはそれぞれ 1 ないし 10 炭素原子を持つ過フッ素化アルキル基、 $a = 0, 1$  または  $2$ 、および  $X$  は H、Li、Na、K または  $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$ 、さらに  $R^1, R^2, R^3$ 、および  $R^4$  は同一または異なるもので、H、 $CH_3$ 、または  $C_2H_5$  である。好ましいポリマーとしては、例えば米国特許第 3, 282, 875 号、米国特許第 4, 358, 545 号および米国特許第 4, 940, 525 号に開示されたポリマーが挙げられる。一つの好ましいポリマーは、過弗化炭素主鎖を含むもので、側鎖は式： $-(O-CF_2CF(CF_3))-(O-CF_2CF_2SO_3X)$  で表される。式中、 $X$  はすでに定義したとおり。このタイプのポリマーは、米国特許第 3, 282, 875 号に開示されており、テトラフルオロエチレン (TFE) と過フッ素化ビニルエーテル  $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、パーフルオロ (3, 6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオリド) (PDMOF) とを共重合させ、スルホンフルオリド基の加水分解によってスルホン酸塩基に転化し、所望のかたちに変換することが必要ならばイオン交換することで作ることができる。米国特許第 4, 358, 545 号および第 4, 940, 525 号に開示されたタイプの一つの好ましいポリマーは、側鎖  $-(O-CF_2CF_2SO_3X)$  を有する。式中、 $X$  はすでに定義したとおり。このポリマーは、テトラフルオロエチレン (TFE) と過フッ素化ビニルエーテル  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、パーフルオロ (3-オキサー-4-ペンテンスルホンフルオリド) (POPF) とを共重合させ、加水分解し、必要ならばイオン交換することで作ることができる。

上記ポリマーはイオン交換比率が約 3.3 以下である。このアプリケーションでは、「イオン交換比率」または「IXR」は陽イオン交換基に対する炭素原子の数として定義する。約 3.3 以下の範囲では、IXR は特定の用途で求められるように変化することができる。ほとんどのポリマーで、IXR は好ましくは約 3 ないし約 3.3、より好ましくは約 8 ないし約 2.3 である。

このタイプのポリマーに関して、ポリマーの陽イオン交換能はしばしば当量(EW)で表される。この用途の目的のために、当量(EW)は一当量のNaOHを中和するのに必要とされる酸の形にあるポリマーの重量として定義される。ポリマーが過フッ素炭素主鎖を含み、側鎖が $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$  (またはその塩)であるスルホネートポリマーである場合、約8から約23のIXRに対応する範囲の当量は約750EWから約1500EWである。このポリマーのIXRは、式： $50IXR + 344 = EW$ を用いる当量に関連させることができる。一般に同一IXR範囲が米国特許第4,358,545号および第4,940,525号に開示されたスルホン酸塩ポリマー、例えば側鎖が $-O-CF_2CF_2SO_3H$  (またはその塩)である一方で、当量はなんらか低いものである。なぜなら、低分子量のモノマーユニットは陽イオン交換基を含むからである。約8ないし約23の好ましいIXR範囲では、対応する当量範囲は約575EWから約1325EWである。このポリマーのIXRは、式： $50IXR + 178 = EW$ を用いる当量に関係することができる。

#### 組成

本発明にもとづく組成物は、水溶性または非水性形状であり、Grotの米国特許第4,433,082号のプロセスによって調製された組成物よりも、粒度約2nmから30nmを持つ粒子の重量パーセントが著しく高い。本発明にもとづく組成物は、粒度が約2nmから約30nmである少なくとも約25重量%の粒子を含む。好ましくは、組成物は少なくとも約50重量%、最も好ましくは90重量%の粒子(粒度約2nmないし約30nm)を持つ。一般に、ポリマーのイオン交換比率がより低くなる(当量がより低くなる)と、粒度範囲が約2nmから約30nmの範囲にある粒子の比率が組成物中で高くなる。

本発明にもとづく液体組成物の粒度は、小角X線散乱(SAXS)によって測定することができる。固形組成物では、粒度は透過電子顕微鏡(TEM)によって測定することができる。通常の分子量のポリマーを使用する粒子は一般にアスペクト比が約5:1から約6:1の範囲であることから、この用途で使用されるような粒度は、粒子の最も大きい寸法を意味している。



本発明にもとづく組成物とGrotの米国特許第4,433,082号のプロセスによって調製される組成物との間の粒度の違いは、小角X線散乱(SAXS)データではっきりとする。図1は、SAXSデータを図示したもので、本発明にもとづく液体(水のみ)の試料および米国特許第4,433,082号のように調製された液体(アルコール/水)組成物からなる試料について相対強度を散乱ベクター( $q$ )  $\text{nm}^{-1}$ に対してプロットした。本発明の試料は、適当に水で希釈した22重量%コロイドを調製するのに70gのポリマーを用いたこと以外は後述する実施例1の第1部と同様に調製することで、より固形分の少ない試料を調製する。 $q$ (散乱ベクタ)は $4(\pi)/A \sin(B/2)$ として定義する。ここで、 $A$ および $B$ はそれぞれ波長と散乱角である。SAXS測定は「小角X線散乱(Small Angle X-ray Scattering)」(編者:O.GlatterおよびO.Kratky、出版:Academic Press, London 1982)の記載に従って実施する。

本発明にもとづく組成物のSAXSパターンは、希釈に応じてより低い $q$ (または散乱角)にシフトする鋭いピークが認められる。このことは、ピークが粒子間の干渉の性質に帰されることができるとを示唆している。したがって、平均粒子間距離( $d$ )は $I \cdot q^2$ のプロットにおけるピーク位置 $q_{(max)}$ から以下のブラッグの法則から見積もることができる。

$$d = 2(\pi) / q_{(max)}$$

$d$ 値は、図1に示した22%、8.3%、および4.9%組成物の各々に対して11.4 nm、19.2 nm、および23.8 nmと計算することができる。これらのSAXSパターンは、それらに対して生じた粒度が11.4 nm未満となることを示している。

$I \cdot q^2$ プロットでは、第2のピークが見られる。このピークは、本発明にもとづく組成物について、約 $0.2 q_{(max)}$ に位置する。SAXSパターンは、平均粒度が11.4 nm未満である粒子が大量に存在することを示唆しており、鋭いSAXSピークと第2のピークとが生ずるかなり秩序だった様式で配置されている。米国特許第4,433,082号に開示された液体組成物は、本発明が強いピークを示す $q$ の範囲にのみ肩がある非常に異なるパターンを有する。この肩は、本発明の組成物にあるような粒子間干渉の結果であると仮定すると、本発明

の組成物は約2 nmないし30 nmの粒度を持つ粒子の比率がかなり明らかに高くなっている。

実施例8、第3部により完全に例証しているように、本発明にもとづく水溶性の液体組成物に対するアルゴンイオンレーザを用いた粒子光散乱測定では、G r o tに対する米国特許第4, 433, 082号のプロセスによって調製される同様の組成物よりも少ない散乱が認められた。

好ましい固形組成物（例えば、本発明にもとづく好ましい液体組成物を乾燥させることによって得られる組成物）は、室温で容易に水に分散される。それとは対照的に、G r o tの米国特許第4, 433, 082号のプロセスによって製造されたアルコールを含有する組成物から回収された固形物は、室温で再分散不可能であり、アルコールまたはアルコール混合物に再分散しなければならない。好ましい固形組成物の再分散によって作られる組成物および後述する好ましい液体組成物は、液体中の固形粒子のコロイドとして記述してもよい。なぜなら、5ないし5, 000オングストロームの範囲内に粒度が落ち着くので、粒子は急激に落ち、光散乱が観察され、さらに粘度は同一濃度の同一ポリマーからなる真の溶液で予想されるよりも低い。

本発明にもとづく液体組成物の粘度は、G r o tの米国特許第4, 433, 082号のプロセスで作られる組成物とは異なり、同一濃度のポリマーを有する組成物の粘度よりも低い。さらに、最も好ましい組成物では、室温において水のなかで安定性のあるコロイドが与えられる。この出願で使用される「安定性のあるコロイド(stable colloid)」とは、室温で攪拌することなく保存した場合に実質的に30日経過しても変化しないコロイドを意味する。固形組成物もまた、極性の低分子有機液体、例えば低級(C<sub>1-4</sub>)アルコール、酢酸、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、アセトニトリル、テトラメチレンサイクリックスルホン、スクシノニトリル、またはそれらの混合物に分散することができる。

固形組成物（例えば、本発明にもとづいて好ましい液体組成物を乾燥させることで得られる組成物）は、反射赤外分光(reflectance infrared spectroscopy)によって決定されるようにカルボニル結合を持つ成分が実質的に含まれない。

そ

れとは対照的に、G r o t の米国特許第4, 433, 082号のプロセスによって製造された組成物から回収された固形物の反射赤外分光学によれば、カルボニル基を含有する化合物はカルボニル基の存在に対応する  $1740\text{ cm}^{-1}$  にバンドが示される。カルボニル基を含むを組成物は、分散プロセスでアルコールの存在によって製造される。本発明にもとづく好ましい組成物は、またC-H結合を含まない。すなわち、そのような結合がポリマー分子に存在するにもかかわらず(例えば-SO<sup>3-</sup>基に結合した四級アミンカチオンまたは未フッ素化部位)、反射赤外分光学では  $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$  のバンドが認められない。

厳密には固形組成物の形状は、製造プロセスおよび/または所望するエンドユーザに応じて幅広く変化するものであり、粉体、薄膜、薄片、ビード等の形状が挙げられる。簡易包装、運送、および再分散のための粉末になりやすい粒子状物質組成物は、乾燥プロセス、例えば凍結乾燥を用いて有利に生産できる。低温での噴霧乾燥もまた固形組成物の製造に有用である。

固形形状の組成物は、存在する粒度にもとづいて推測される表面積よりもかなり低い表面積が測定される。固形物の表面積を推定するのにしばしば使用される式は、

$$S = 6 / (d - D)$$

式中、 $d$  は原料の密度( $\text{g/cc}$ )、 $D$  は窒素が吸着可能な最大粒度(ミクロン、 $\mu\text{m}$ )、さらに $S$  は固有表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )である。この式は滑面を有する単分散(均一)の球および立方体に応じてあくまでも変化する。粗面を有する固体は、より高い値を示すであろう。 $25\text{ nm}$  ( $0.025\mu\text{m}$ ) 粒子では、上記式は、 $S = 240/d$  に減少する。ポリマーの密度が  $2.5\text{ g/cc}$  であるので、式にもとづいて予測される表面積は  $96\text{ m}^2/\text{g}$  である。 $10\text{ nm}$  ( $0.01\mu\text{m}$ ) 粒子を用いて行ったこれと同じ計算では、 $240\text{ m}^2/\text{g}$  である。沸点での液体窒素の吸収を用いるBET方法[S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, JACS, Vol. 60, 309(1938)]によってマイクロメトリクス (Micromeritics) A S A P 2400 吸収装置で本発明にもとづく固形組成物の表面積を測定する場合

、測定した表面積は約  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  である。これはそのような小さな粒度を持つ原料にとってたいへん低い値である。例えば、同様の粒度 ( $\sim 25 \text{ nm}$ ) を持つシリ

カは、表面積が約  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  である。表面積が小さいことは粒子がたいへん密にパッキングされているものと考えられる。

一般に、本発明にもとづく組成物を作るのに使用されるイオン交換ポリマーは、製造の過程で組成物のポリマーのスルホン酸塩基に結合する水、あるいは空気中の湿気に晒されることによって生ずる水を含む。固形状の場合、組成物の水分含有量は約20重量%、最も好ましくは15重量%であり、運送中の重量を最小限にし、また容易に易流動性の固形物が提供される。

本発明にもとづく水溶性の液体組成物は、高度にフッ素化された約0.5ないし約50重量%の粒子を含み、少なくとも約25重量%の粒子は粒度が約2 nmないし約30 nmである。本発明にもとづく水溶性の液状組成物は、この種の既知の組成物よりも高いポリマー固形物含有量を提供することができる。好ましくは、組成物は約5ないし約40重量%のイオン交換ポリマー、より好ましくは約10ないし約40重量%のイオン交換ポリマー、さらに最も好ましくは約20ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含む。好ましくは、組成物は実質的にアルコールを含まない。後述するような本発明にもとづく好ましい方法を用いることで、アルコールは製造過程において不要なものとなり、またアルコールに関連した問題も好ましい組成物を用いることで回避することができる。より好ましくは、組成物は実質的に有機液体を含まない。最も好ましい組成物では、水溶性の液体媒体は本質的に水からなる。「本質的に水からなる (consisting essentially of water)」の意味は、少なくとも99重量%の水を含むことを意味するもので、そのため本質的にイオン交換ポリマー粒子を含む水のみである。

好ましい水溶性組成物を乾燥させることで、室温で水に再分散可能な本発明にもとづく固形組成物を形成、もっとも好ましくは安定したコロイドを形成することができる。おどろくべきことに、そのようなコロイド組成物は水のみを含み、またイオン交換ポリマーは、高ポリマー固形分含量、すなわち高イオン交換比率

(高当量) ポリマーを使用する場合でさえ、最大で35%あるいはそれ以上である。好ましい水溶性組成物を乾燥させて、室温で水に再懸濁させることが可能な本発明にもとづく固形組成物を形成、もっとも好ましくは安定なコロイドを形成することである。

適当な水溶性ポリマーを添加することで本発明にもとづく水溶性組成物からチキソトロピー組成物を製造することができる。例えば、適当な分子量範囲を持つポリアクリル酸を本発明にもとづいて液体組成物と混合することができ、放置することで透明なゲルとなり、さらに攪拌することで液体状態に戻るであろう。

本発明にもとづく非水液体組成物は、約5重量%以下の非水液体媒体を用いる。非水媒体は、好ましくは幅広い範囲の極性の低分子有機液体の一つあるいは混合物である。好ましくは、液体は水に対して混和性を示す。最も好ましくは、組成物は実質的に水を含まない。実質的に水を含まないということは、組成物は1重量%未満の水を含むことを意味する。最も好ましい有機液体としては、低級( $C_{1-4}$ )アルコール、酢酸、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、アセトニトリル、テトラメチレンサイクリックスルホン、サクシノニトリルまたはそれらの混合物が挙げられる。

非水媒体は、高度にフッ素化したイオン交換ポリマーを約0.5重量%から約50重量%含むもので、該ポリマーはイオン交換比率が約33以下であるスルホン酸塩官能基を持つ。少なくとも約25重量%の粒子は、粒度が約2nmないし約30nmである。好ましくは、組成物は約5ないし約40重量%のイオン交換ポリマー、より好ましくは約10ないし約40重量%のイオン交換ポリマー、最も好ましくは約20ないし約40重量%のイオン交換ポリマーを含む。好ましくは、非水液体組成物は安定なコロイドである。

本発明にもとづく好ましい液体組成物に含まれるポリマー粒子の大部分は、ミセルに似ていると考えられている。このことは、好ましいコロイドについて観察された安定性と一致している。

液体組成物に含まれるミセル様粒子では、ポリマーのフルオロカーボン主鎖が

コアを形成し、スルホン酸塩基で終わる過フルオロビニルエーテルモノマーによって提供される側鎖はコロナを形成する。液体組成物のミセル様構造が本発明の固形成分では明らかではない一方で、温和な条件下で粒子がミセル様構造を再び形成することで再分散を促進すると信じられている小粒度構造が存在する。図2は、より大きい $TiO_2$ 粒子上に付着した本発明の固形組成物を示す透過電子顕

微鏡写真 (TEM) である。この写真は、固形組成物の粒子が短いスレッド様構造を持つことを示している。この構造と光散乱および SAXS データとの一貫性から、粒子は、フッ素原子が粒子の内側に配向し、スルホン酸基原子が表面に集まるようにフッ素化ポリマー鎖が折り畳まれる構造を有している。本発明の好ましい形状によれば、十分なスルホン酸塩基が表面に存在し、室温で再分散可能な原料を作る。

さらに、本発明の組成物の少なくとも50%の粒子が単分子、すなわち各粒子が本質的に一つのポリマー分子からなる。最も好ましくは、少なくとも90%の粒子が単分子である。上記したように、好ましくは組成物は自然界で単分子である一方で、組成物は真のポリマー溶液とは異なっている。なぜなら、コロイドの低粘度および光散乱特性を有するからである。図2のTEMは、より大きい $TiO_2$ 粒子上に付着させたような組成物の粒子のスレッド様構造および小さい粒度を示す。TEMにもとづく測定は、容量計算にもとづいて、典型的な粒子が単分子粒子であることを示す約11nmの最長寸法と約2nmの幅を持つことを示される。

本発明の一つの好ましい形態によれば、本発明にもとづく水溶性および非水の液体組成物は、異なる組成の別の粒子をさらに含むものであってもよい。粒子は、界面活性剤あるいは他の分散助剤を使用することなく、それらの組成物に特に容易に分散する。追加の粒状物質を含む組成物もまた大いに安定し得る。好ましい組成物では、別の組成物の粒子は、充填剤(フィブリル化フルオロポリマーを含む)、触媒、伝導性粒子、強化フィブリル、およびそれらの混合物からなる群から選択される。組成物は特に、皮薄膜形成のためのそのような粒状物質の高品質分散として、他の組成物に対する添加剤として、さらに他のそのような目的で

、特に有用である。組成物は、燃料セルまたは電解質セル等の電気化学セルで用される電極を作るのに使用される触媒インク調合物として特に有用である。非導電性粒子を含む組成物は、クロルアルカリセル (chloralkali cells) で使用される薄膜にしばしば使用されるガス放出被薄膜等の被薄膜を製造するのに有用である。

本発明の組成物は、米国特許第4, 433, 082号にもとづいて製造されるものと明かに異なる。SAXSデータは、約2ないし約30 nmの寸法範囲にあ

る粒子が本発明の組成物の実質的部分を含む一方で、この寸法範囲の粒子は米国特許第4, 433, 082号にもとづいて製造される組成物からかなり欠如していることを示している。好ましい水溶性組成物は、アルコールを含まず、また最も好ましくは従来の組成物の問題を生ずることが知られている他の水混和性有機液体を含まない。もし必要ならば、水溶性組成物はポリマーおよび水以外の何も含まないことができる。したがって、液体組成物は特にアルコールが問題を生ずるような場合、すなわち、揮発したアルコールの引火が可能性のある危険である触媒を用いる用途に適している。

好ましい組成物もまた、従来の組成物で生ずるゲル化を示すことがない安定したコロイドである幅広い範囲の濃度を有する。同一濃度で既知の組成物と比較した場合、本発明の組成物は粘度が低い。さらに、組成物を乾燥させることができ、また室温で水中に再構成することができ、このようなタイプの組成物では非常に驚くべき結果である。室温で水に再分散可能な固形組成物は米国特許第4, 433, 082号に開示されていない。

ゲル化は、より高い濃度でより高いIXR (EW) ポリマーを持つ液体組成物で起こることができる。例えば、10重量%ポリマー以上で23IXR (1500EW) ポリマーは、長時間にわたって放置することでゲルを形成する。周囲温度で一定量、例えば10%の低級アルコールを添加することで組成物に対する流動性が回復する。

組成物は優れた薄膜形成能を有し、さらに追加の調合物がなくても繊維に紡がれる。したがって、組成物は、被薄膜、薄膜、イオン交換薄膜、繊維、および他

の構造のスルホン酸塩基を持つ高度にフッ素化したポリマーからできる。

そのような製品を作る本発明にもとづくプロセスを後述する。

#### 組成物を製造するための方法

本発明にもとづく組成物の調製方法は、少なくとも約25重量%の粒子が粒度約2nmないし約30nmである粒子をポリマーが形成する条件下で、加圧容器内の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを水溶性液体分散媒体に接触させることを含む。好ましくは、用いた温度が約150℃から約350℃である。最

も好ましくは約220から約300℃の温度を使用する。

本発明にもとづく好ましい方法は、水溶性液体分散媒体が実質的に水混和性アルコールを含まない。驚くべきことに、イオン交換比率の幅広い範囲を超えたとしてもGrotの米国特許第4,433,082号に開示されているような従来の方法を実施する上で使用されていたような固形分含有量が高い組成物を製造するのにアルコールを必要としない。最も好ましくは、分散媒体は実質的に水混和性有機化合物を含まない。また、分散媒体のpHは約1以上であることが望ましい。

本発明の一実施形態例では、分散媒体は本質的に水からなる。「本質的に水からなる(consisting essentially of water)」は、水は少なくとも約99重量%の水を含み、さらに分散プロセスに実質的な効果を与える溶媒または添加物が存在しないことを意味する。本発明の別の好ましい実施形態例では、分散媒体は非反応的、実質的に水不混和性有機化合物および二酸化炭素からなる群から選択される分散補助添加物を0.5ないし75重量%含む。本発明のそれらの形態の両方とも、優れた製品を提供するが、しかし異なる方法上の利点を与える。

分散媒体が本質的に水からなる方法は、薬品に対する要求を減らし、環境および健康および安全目的に対してたいへんアトラクティブな方法を作る。非反応的で、実質的に水不混和性有機化合物および二酸化炭素からなる群から選択される分散補助添加物の使用によってプロセスを早く実施することができ、また温度条件の限定を緩和する。

有機化合物分散補助添加物に言及すると、「実質的に水不混和(substantially



water immiscible)」とは25℃での水に対する化合物の溶解性が0.2重量%未満であることを意味するように意図される。これらの化合物は、水溶性媒体に対して改善された分散特性を与えるが、処理後に容易に液体生成物から分離される。

分散補助添加物の一つの特に好ましい群としては、非反応性で、実質的に水不混和性の芳香族化合物が挙げられる。別の特に好ましい分散補助添加剤は二酸化炭素である。

本発明の好ましい方法では、容器の中身を少なくとも約150秒<sup>-1</sup>の剪断力に対象物をさらすように、接触の間、十分に攪拌する。攪拌のこのような強度は、

高濃度の組成物が必要な場合、特に分散媒体が本質的に水からなる場合、本発明の組成物における粒度の形成を促進するとともに、かなり処理時間を短くすることができると考えられている。より好ましくは、分散媒体との接触の間の攪拌は、容器の中身を少なくとも約300秒<sup>-1</sup>、最も好ましくは約1000秒<sup>-1</sup>の剪断力にさらすことである。攪拌は、適切に与えられた回転羽、インペラ、その他を用いて行われる。あるいは、もし必要なら超音波デバイスを使用することもできる。好ましくは、分散媒体にイオン交換ポリマーを接触させることは、約10時間以下、最も好ましくは約5時間以下の期間にわたって行われる。

所望の量のポリマーを分散媒体に分散した後、容器の中身を約100℃以下に冷却する。これによって、水溶性媒体を沸騰させることなく圧力を減少させることが可能となり、また高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの粒子を含む水溶性液体組成物の回収を促進する。あるプロセスでは、より濃縮された液体または固形生成物、冷却に必要なエネルギーを生産するために、あるいは他の目的のために分散媒体の部分的あるいは完全な蒸発を可能にすることが、冷却の間、必要となるかもしれない。

処理条件は、好ましくはイオン交換ポリマーの分散を、粒度が約2ないし約30nmのスルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの粒子に生じさせる。好ましくは、少なくとも25重量%のそのような粒子が組成物に形成される。

本発明にもとづく方法の一実施形態例によれば、方法は必要な耐食性の原料で作られる攪拌オートグレーブ内で実行される。好ましくは、容器は耐酸性合金、例えばHaynes Companyが販売しているHastelloy（登録商標）からなる。方法は、任意の加圧可能な反応容器内で実行することもできる。この容器は必要とされる攪拌を提供する能力を持ち、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ガラスまたは金等の適当な不活性原料でライニングあるいはメッキされている。

方法の好ましい形態では、臭気および（または）色を減少させる目的のために、回収された液体組成物は $H_2O_2$ と接触させる。組成物はしばしば不純物を含むイオウによって汚染されている。なぜなら、ジメチルスルホキシドはしばしば加水分解の際にポリマーを膨張させることに使用され、それによって反応速度を上昇

させる。さらに臭気はイオウ含有不純物によるものと考えられる。好ましくは、 $H_2O_2$ と接触させる一方で回収された液体組成物を加熱、最も好ましくは約90～100℃である。

結果として生ずる組成物の粒子がスルホン酸（ $-SO_3H$ ）のかたちであることが望まれる場合、最初に使用されるポリマーはスルホン酸のかたちであることが好ましい。粒子が金属またはアンモニウム塩のかたちであることが求められる場合、製造のための好ましい方法の一つはポリマーが最初にスルホン酸のかたちであり、弱酸の金属またはアンモニウム塩の存在下で水溶性媒体と接触させ、それによって回収された水溶性液体組成物内の粒子を金属またはアンモニウム塩のかたちにする。炭酸の金属またはアンモニウム塩、すなわち炭酸塩が特に有用である。

本発明の方法は、イオン交換ポリマーの粒子を含む水溶性液体組成物を最初に製造する。もし必要ならば、本発明にもとづく固形組成物は、水溶性液体組成物の液体成分を取り除くことで液体成分から有利に作り出される。好ましくは、液体成分は組成物に含まれるイオン交換ポリマーの凝集温度（coalescence temperature）よりも低い温度で蒸発によって取り除かれる。「凝集温度」は、ポリマーからなる乾燥固形物が硬化して、水または他の極性溶媒にマイルドな条件下、

例えば室温／大気圧下で再分散不可能な安定な固形物になる。

凝集温度はポリマー組成によって変化する。TFE/PDMOF ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (IXR14.7) (EW1080) コポリマーの典型的な凝集温度は175℃である。IXRが23 (EWが2500) の同様のポリマーでは、凝集温度が幾分高くなり、約225℃である。TFE/POPF ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (IXR12) (EW778) コポリマーでは、低IXR (低EW) 値でいくぶん凝集温度が低く、約225℃である。好ましくは、液体成分は約100℃以下の温度で加熱することによって組成物から取り除く。液体成分を取り除く好ましい別の方法としては、凍結・乾燥がある。なぜなら、凍結・乾燥によって、脆い固形物原料が得られ、このような原料は取り扱いおよび再分散がかなり容易である。凝集温度よりも低い温度での噴霧乾燥は、再分散可能な粉末化組成物を作るのに有効である。

#### 組成物から製品を製造する方法

スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーからなる薄膜を製造するための本発明にもとづく方法は、イオン交換比率が約33以下で、スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーからなる粒子を約0.5ないし約50重量%と、液体分散媒体とを含む液体組成物をキャストすることを含む。液体粒子中の少なくとも約25重量%の粒子は粒度が約2nmから約30nmである。本発明にもとづく液体組成物に関して記載したように、液体分散媒体は水溶性または非水性のものとすることができる。キャストは、薄膜が容易に剥離するポリマー・ベルト、すなわちポリ(テトラフルオロエチレン)上に一般に行われる。好ましくは、界面活性剤を液体分散媒体に添加することで、組成物の表面張力を下げてポリマー・ベルト上へ組成物を均一に分配する。

本発明の方法でキャストした後、液体分散媒体を組成物から除去することで、イオン交換ポリマーからなる非凝集薄膜 (uncoalesced film) を形成する。好ましくは、このことはイオン交換ポリマーの凝集温度よりも低い温度で媒体の蒸発を行うことで達成される。

液体媒体を除去した後、非凝集薄膜をイオン交換ポリマーの凝集温度よりも高い温度まで加熱する。上記凝集温度を上回る温度にまで加熱することは、水中で安定で、かつ熱可塑性 ( $-SO_2F$ ) 形態で抽出された薄膜と同様の特性を有する薄膜のために、ポリマー粒子を融着させ、さらに加水分解および酸交換して ( $-SO_3H$ ) の形態にする。

本発明はまた、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを持つスルホン酸塩官能基を持つ長く伸びた形状の製品、好ましくは繊維を作るための方法を提供する。この方法は、液体分散媒体と、イオン交換比率が約33以下であるスルホン酸塩基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーからなる粒子を約0.5ないし約50重量%とを含み、さらに約25重量%の粒子の粒度が約2nmないし約30nmである液体組成物の抽出を含む。抽出のために、抽出された組成物がそれ自体の抽出形状を保持するように、必要に応じて組成物の粘度を調整することが一般に必要である。粘度は、濃度を非常に高いレベルに増加させることで、あるいはポリアクリル酸等の水溶性ポリマーを添加することで調整することが

きる。

本発明はまた、本発明にもとづく液体組成物を基質に塗布することで、スルホン酸官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含む製品を製造する方法を提供する。

薄膜を形成する方法のように、液体分散媒体を液体組成物から除去し、結果として得られる非凝集薄膜をイオン交換ポリマーの凝集温度よりも高い温度まで加熱する。この方法は、イオン交換ポリマーが表面被薄膜を形成する非孔質基質に対して有利に使用される。また、この方法は孔質基質にも使用することができ、この孔質基質はイオン交換ポリマーが浸透する部分を少なくとも有し、該イオン交換ポリマーは基質の内側に取り込まれる。不活性孔質支持体を被薄膜することで、電気化学電池における使用、給湿/脱湿の用途、分離、および他の用途のための薄膜、薄膜板、および他の構造を形成することができる。本発明はまた、液体組成物が異なる組成物からなる粒子を含む場合にも特に有用で、該粒子は基質

に塗布されたイオン交換ポリマーに取り込まれる。

この方法の好ましい形態では、基質はイオン交換ポリマーとは異なる組成を有するフルオロポリマーを含み、また液体分散媒体は水溶性で、基質に対するイオン交換ポリマーの粘着性を増大させる界面活性剤をさらに含む。好ましい界面活性剤は、炭素数が5以上の過フルオロアルカノイク酸(perfluoroalkanoic acids)とアルキルフェニルスルホン酸とを含む。基質がイオン交換ポリマーと異なる組成を持つフルオロポリマーを含む本発明の別の形態では、基質は組成物の塗布に先立って基質に対するイオン交換ポリマーの粘性を高める処理が施される。好ましい処理としては、表面コロナ放電による電気的な表面エッチングあるいはベンゾフェノンからナトリウムケチル(sodium ketyl)による化学的な表面エッチングがあげられる。本発明のこれらの好ましい形態は、特に、PTFEからなる繊維、織物、または微孔質または非硬質薄膜を含む様々な形態でポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)等の非孔質または含浸孔質フルオロポリマーに対して被薄膜を塗布することに特に有用である。

以下の実施例は本発明の特定の実施態様を提供するものであり、さらにその革新的な側面を説明するものである。部およびパーセントは特に示さない限り重量

に基づく。

実施例において、略語は以下のように使用する。

PTFEは、ポリテトラフルオロエチレン、

TFE/PDMOFは、テトラフルオロエチレンと過フルオロ(3,6-ジオキサー4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド)、

TFE/POPFは、テトラフルオロエチレンと過フルオロ(3-オキサー4-ペンテンスルホニルフルオリド)、さらに

EWは、フルオロポリマーの当量(equivalent weight)を表す。

#### 実施例 1

Haynes CompanyによってHASTELLOY(登録商標)C-276として販売されている耐酸性台金からなる400mlの振とう管(shaker tube)に、200mlの水、50mlのベンゼン、さらにIXRが14.7(E

Wが1080)のTFE/PDMOFコポリマーを25g加える。TFE/PDMOFコポリマーはビーズの形状であり、該コポリマーの $-SO_2F$ が加水分解および酸交換されて $-SO_3H$ 形状となっている。コポリマーは、13重量%の吸着水を含む。

### 第1部

混合物を230℃で5時間攪拌する。液体組成物を、分液漏斗を用いて不混和性ベンゼンから分離する。液体組成物は透明で淡い琥珀色を呈する。その一部を110℃で乾燥することによって、該組成物が11.2重量%の固形物を含むことがわかった。

### 第2部

上記の手順を繰り返すが、ベンゼンは使用せず、水およびTFE/PDMOFのみを振とう管に添加する。7.5重量%の固形物を含む透明な液体生成物が得られる。

### 第3部

3つの成分全てを使用して上記の手順を繰り返すが、混合物の攪拌は280℃で30分とする。透明な液体生成物は、残留ポリマーおよびベンゼンから分離した後で、20.5重量%の固形分を含む。

### 実施例2

液体組成物は、実施例1の第1部の手順で、種々の当量(EW)のTFE/PDMOFコポリマー( $-SO_3H$ 形状)からなるビーズを種々の濃度で、さらに種々の低水溶性有機化合物を用いて調製する。各実施例において、水は200mlとし、500mlの有機化合物あるいはその当量とともに使用した。詳細は以下の表1に示すもので、結果として生じた液体組成物に含まれる固形物の量をパーセント(重量%)として示す。

第1部で調製された液体組成物は、ポリマー含有量が22.7重量%であり、エチレングリコールと同様の粘度を持つ。

表 1

部	TFE/PDMOF g	IXR	EW	有機化合物	% 固形分
1	67	14.7	1080	ベンゼン	22.7
2	100	14.7	1080	ベンゼン	32.2 <sup>a</sup>
3	35	23	1500	ベンゼン	6.8
4	50	23	1500	ベンゼン	13.2 <sup>b</sup>
5	25	14.7	1080	FC-75 <sup>c</sup>	8.3
6	25	14.7	1080	トルエン	10.0
7	25	14.7	1080	シクロヘキサン	9.3
8	25	14.7	1080	ナフタレン	17.0
9	25	14.7	1080	フルオロベンゼン	14.3
10	25	14.7	1080	n-ヘプタン	8.0
11	25	14.7	1080	ベンゼン	7.0 <sup>d</sup>
12	43.6 <sup>e</sup>	14.7	1080	ベンゼン	23.0
14	60 <sup>d</sup>	14.7	1080	ビフェニル	16.1

a = フォームズ・ペースト

b = 12 時間

c = FC-75 は、過フルオロブチルテトラヒドラフラン

d = 170℃でラン

e = 加水分解した TFE/PDMOF コポリマーは温水洗浄済薄膜の形状をなす

。

### 実施例 3

液体組成物は、60 g の加水分解かつ酸交換 ( $-SO_3H$  形) された TFE/PDMOF コポリマー薄膜 (IXR 14.7) (EW 1070) を用いること以外は、実施例 1 の第 1 部の手順を用いる。低溶解性有機化合物としてのベンゼンの量を変えて用いる。液体生成物における最終固形物濃度および詳細を以下の表 2 にまとめる。

表 2

ベンゼン (ml)	固形分 (重量%)
50	>25
20	20.3
5	19.1
1	16.2
0	7.5

#### 実施例 4

この実施例では、液体組成物形成の速度が撹拌を強めることによって高まることを示す。

230℃、5時間という同一条件下で2通りの液体組成物を調製するが、一例は実施例1で使用した型の振とう管を用いて実施し、他方は撹拌オートクレーブで実施する。撹拌オートクレーブは、約15,000秒<sup>-1</sup>の剪断速度が得られると推定される。振とう管の場合は、実質的に剪断が劣り、約160秒<sup>-1</sup>の剪断速度である。以下に記述した各部では、5時間経過後にある程度の未変化の原料が各々に残るように、過剰のTFE/PDMOF(−SO<sub>3</sub>H形)(IXR14.7または14.5)(EW1080または1070)を使用する。

##### 第1部

振とう管に、200mlのH<sub>2</sub>Oおよび25gのTFE/PDMOF(−SO<sub>3</sub>H形)(IXR14.7)(EW1080)(ビーズ形状)を入れる。生成物は6.6%固形分を含む透明な液体組成物である。

##### 第2部

オートクレーブに、600gのTFE/PDMOF(−SO<sub>3</sub>H形)(IXR14.5)(EW1070)(薄膜形)と200mlの水とを加える。生成物は、15.8%固形分を含む透明な液体組成物である。

#### 実施例 5

この実施例では、温度が高くなると液体組成物の形成が早くなることを示す。

800gのTFE/PDMOF(−SO<sub>3</sub>H形)(IXR14.7)(EW1070)と2500mlの水とを使用し、かつ組成物を255℃、2時間で形成すること以外は、実施例4、第2部と同様に液体組成物を作った。液体添え異物は、23.5%固形分を含む。容器には固形状のTFE/PDMOFが残るようなことはない。

#### 実施例 6

70gのTFE/PDMOF(−SO<sub>3</sub>H形)(IXR12)(EW778)、100mlのH<sub>2</sub>O、および30mlのベンゼンを用い、振とうしながら230℃



で5時間加熱することで、液体組成物を実施例1で使用したものと同様の型の振とう管で製造する。冷却中、容器を振とうすることはなかった。透明の液体生成物は、33.1%固形分を含み、粘度はエチレングリコールのものに近似していた。TFE/PDMOF(−SO<sub>3</sub>H形)(IXR14.7)(EW1080)と比較して、この濃度としてはこの粘度はたいへん低い。

#### 実施例7

この実施例は、ポリマーの凝集温度よりも低い温度でコロイドを乾燥させることで調製した固形ポリマー組成物を再分散するために使用することができる有機液体を示す。薄膜は第3部で説明したように再分散組成物から作ることができる。

#### 第1部

実施例1、第1部で調製したTFE/PDMOFコポリマーを11.2%含む透明な液体組成物を従来通りに凍結乾燥することで脆い白色の固形分となる。透明液体組成物は、室温で水とともに固形分を振とうすることで容易に再構成される。透明液体組成物はまた、エタノール、イソプロパノール、トリフルオロエタノール、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクタン、またはそれらと水との混合物と一緒に室温で振とうすることによって容易に調製される。しかし、透明液体組成物は、シクロヘキサノール、シクロヘキサン、またはベンゼンと振とうすることによって凍結乾燥された固形分から形成することはできない。

#### 第2部

固形ポリマー組成物は、実施例1、第1部で調製したようにTFE/PDMOF(−SO<sub>3</sub>H形)(IXR14.5)(EW1070)コロイドから調製し、また実施例5で調製したようにTFE/POPF(−SO<sub>3</sub>H形)(IXR12)(EW780)コロイドとして調製する。各固形組成物の試料を表3に掲げた液体中に置く。

表 3

液体	TFE/PDMOF IXR 14.5 (EW1070)	TFE/POPF IXR 12 (EW780)
メタノール	+	+
エチルアルコール	+	+
酢酸	+	-
ジメチルスルホキシド	+	+
エチレングリコール	+	+
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	+	-
アセトニトリル	+	+
γ-ブチロラクトン	+	+
ジメチルホルムアミド	+	+

コード：“+”は液体中で固形分が分散する。“-”は液体中で固形分が分散しない。

### 第 3 部

ジメチルフォルムアミド中のTFE/PDMOF (-SO<sub>3</sub>H形) (IXR 14.5)(EW1070)の10重量%固形分分散から薄膜を室温でガラス上にキャストする。この薄膜を乾燥するまで大気にさらし、さらに5分間にわたって65℃に加熱する。結果として得られる薄膜は無色透明で滑らかである。N-メチルピロリドン中のTFE/PDMOF (IXR 14.5)(EW1070)の10重量%固形分分散を用いて繰り返す。

### 実施例 8

この実施例は、この発明の液体組成物がGrotの米国特許第4,433,082号に開示されたような水/アルコール媒体を用いて製造された組成物とは異なることを説明する。

#### 第1部 Grotの米国特許第4,433,082号に開示された通りの組成物の調製

TFE/PDMOF (-SO<sub>3</sub>H形) 液体組成物をGrotの米国特許第4,433,082号に開示された方法によって調製する。2ステージ・プロプ・スタイル・アジテータ (two-stage prop-style agitator) とオイル加熱ジャケットとが取り付けられた250ガロンのHASTELLOY (Haynes Company) タ

ンクに、209 gの脱イオン水、91 kgの1-プロパノール、および43 kgのメタノールを含む液体媒体と、32 kgのTFE/PDMOF (-SO<sub>3</sub>H形) (IXR14.5) (EW1070) (ビーズ形状) とを加えた。この混合物を232℃で加熱し、つぎにその条件を3時間にわたって保持する。30℃を下回るまで冷却し、エーテル蒸気を発散させた後、溶液をフィルタに通すことで除去されるいくつかの固形原料が容器に残る。この方法で生産される生成物組成は、約9重量%のTFE/PDMOF (-SO<sub>3</sub>H形) (IXR14.5) (EW1070) を含むもので、水、1-プロパノール、および2-プロパノールを用いることで約5重量%まで希釈される。

### 第2部 従来の組成物のアルコール除去/濃縮-粘度

上記した5重量%のTFE/PDMOF (-SO<sub>3</sub>H形) 液体成分を58℃で真空蒸留によって14%固形分まで濃縮する。この真空蒸留法を用いることで、組成物に含まれるアルコールの全てを実質的に蒸留により取り除くことができる。室温で冷却するやいなや、濃縮物がゲル化する。ゲルの試料を水に添加すると、流体液体組成物は、ゲルへの変化が組成物中の粒子構造を破壊的に変えるものではないことがわかる。

それとは対照的に、本発明を説明する実施例6は23%固形分を有し、かつ水に含まれたTFE/PDMOF (-SO<sub>3</sub>H形) (IXR14.5) (EW1070) を含む液体組成物を提供する。この組成物は、室温で一週間放置してもなんらゲル化の挙動を示さず、またエチレングリコールよりも粘度が低い。

### 第3部 光散乱

試料の少量に焦点を合わせた10mWの514.5nm光を提供するアルゴン・イオン・レーザを用いて、液体組成物の光強度を90° (I) での散乱からのフォトン/秒として測定する。試料2および3は、Grotの米国特許第4,433,082号にもとづいて作る。試料2は、この実施例の第1部の記載と同様にして作られた生成物であり、また試料3はこの実施例の第2部と同様にして作られている。試料1は、実施例1と同様に本発明にもとづいて作られた組成物であり、187mlの水および50mlのベンゼンに98.5gのポリマーを加え

ることで18.4重量%の固形分（ある程度の固形分は容器に残る）を持つコロイドを作る。測定値を1に正規化し、そしてトルエンコントロールために測定された値を引く。表2は、この試料について測定した大きい変異による試料3の2つの追加データ・セットとともに、各々10秒の10回実施した平均である結果を示す。試料2および3の液体組成物は、Grotプロセスによって調製されたもので、この発明の試料組成物（sample 1）と比較してかなり大きく光を散乱させる。

表 2

試料	%固形分	I (フトン/秒)	I(正規化) (フトン/秒/1%)	試料 1 に対する比	I (フトン/秒)	I(正規化) (フトン/秒/1%)	試料 1 に対する比
Toluene	-	7660	-	-	-	-	-
1	18.4	43709	2375	1	36049	1959	1
2	5.0	46981	9396	4.0	39321	864	4.0
3	14	345533	24681	10.4	337873	24134	12.3

## 第 4 部 乾燥液体組成物

この実施例の第 1 部と同様にして作った従来の T F E / P D M O F 液体組成物を P T F E 薄膜上で一晚室温で乾燥させて固体薄膜を製造する。この固体薄膜は、振とう、沸騰、または超音波処理しても水に再分散されない。これらの実験において固体上の透明な液体は光を散乱せず、分散したコロイドの痕跡でさえ水に

存在しないことが示される。

TFE/POPF (−SO<sub>3</sub>H形) (IXR12)(EW778)コロイドを、60ポリマー、50mlベンゼン、および200ml水を使用して25重量%固形分を持つコロイドを作ること以外は実施例6にもとづいて作る。従来の組成物と比較して、本発明にもとづくTFE/POPFコロイドをPTFE薄膜上で一晚室温で乾燥させた場合、この薄膜は単に振とうするだけで室温で容易に水に再分散される。

#### 実施例 9

この実施例は、TFE/PDMOF液体組成物配合を促進するためにCO<sub>2</sub>を用いることを説明する。

振とう管にビーズとして60gのTFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) (IXR14.7)(EW1080)と250mlのH<sub>2</sub>Oとを入れる。容器を密閉した後、40gのCO<sub>2</sub>を注入する。容器を自原的 (autogenous) な圧力 (約4,300psi~29,600kPa) で230℃で5時間にわたり振とうする。振とうを停止し、容器を室温まで冷却する。管を通してガスをキャッチ・パンにガス抜きすることで、形成された生成物を回収する。容器に残った原料をキャッチ・パンにあるものと一緒にし、分液漏斗に置いて少量の白色の泡を除去する。固体ポリマーは容器に残らない。無色の透明な液体組成物は22.0%固形分を含む。

#### 実施例 10

この実施例では、乾燥液体組成物を凝集 (coalesce) させて耐久性を持った薄膜とするための加熱を説明する。

示した実施例番号にもとづいて製造した液体組成物を用いて、薄膜を顕微鏡用

スライド上にキャストし、表3に示した温度で15分間にわたって乾燥させた。沸騰水に30分間、スライドを浸すことで、薄膜の耐久性を試験した。薄膜が素早く剥離して水中で膨張を始める。結果を表3に報告する。表中、安定な薄膜、すなわち裂け目やひび割れがないものを(+)で表し、一方不安定な薄膜を(−)で示す。

液体組成物は、

試料1－実施例4、第2部と同様に調製された、すなわちベンゼンも含むことを例外として、230℃、5時間で水に調製したTFE/PDMOF (IXR14.5) (EW1070)組成物。

試料2－実施例5の、すなわち230℃、5時間で水のみで調製したTFE/PDMOF (IXR14.5) (EW1070)組成物。

試料3－実施例5の、すなわち230℃、5時間で水のみで調製したTFE/PDMOF (IXR14.5) (EW1070)組成物。

試料4－実施例6と同様に調製された、すなわちベンゼンとともに水に、230℃、5時間で調製したTFE/PDMOF (IXR12) (EW778)組成物 (60gポリマー、200ml水、50mlベンゼン、20%固形分)。

表3

100℃ H<sub>2</sub>Oにおけるフィルムの安定性

凝集温度℃	材料			
	1	2	3	4
150	-	-	-	-
175	+	+	-	-
200	+	+	-	+
225			+	+

#### 実施例11

この実施例はイオウ含有汚染物質を含んでいる場合に、コロイドがどのようにして無臭にできるかとうことを示す。

実施例5の方法にもとづいて作った23.5%の固形TFE/PDMOF (—

SO<sub>3</sub>H) (IXR14.7) (EW1080) コロイドは淡黄色で悪臭がする。その原因はイオウ含有汚染物質を含んでいるためと考えられている。10mlの30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を50mlのコロイドに添加する。温度上昇は観察されない。室温で3時間経過後、ほとんど悪臭が消えた。室温で一晩放置すると、その臭いは完全に取り除かれる。過酸化水素はゆっくりと水と酸素とに分解することが知られており、過酸化水素は組成物のほとんどの用途にとって傷害とならない程度ま

で濃度が低下すると推測される。

### 実施例 12

この実験は、堅い多孔性支持体に塗布されたTFE/PDMOF ( $-SO_3H$ ) コロイドは非常に急激に水蒸気を送る。

780 gのTFE/PDMOF ( $-SO_3H$ ) (IXR14.5) (EW1070) 薄膜、2リットルの水、さらに500 mlのベンゼンを用いて攪拌オートクレーブで作ること以外は、実施例1、第1部の手順に従って26%固形物コロイドを合成する。コロイドを、 $5\frac{1}{4}" \times 5\frac{1}{4}" \times 0.31"$  ( $13.3 \text{ cm} \times 13.3 \text{ cm} \times 0.79 \text{ cm}$ )の燃焼しかし艶出ししていない多孔性セラミックプレートの最上面に塗布する。コロイドはプレートの最上面に入り込んで、そして、室温において乾燥すると薄膜になる。形成された薄膜を、プレートの表面、すなわちTFE/PDMOF膜側をn-ヘプタンであふれさせ、下側にゴムの開口部を当てて $N_2$ を供給することによって試験する。 $N_2$ の供給はプレートの下側で7インチ $H_2O$  (1.7 kPa) 圧とする。ヘプタン中に気泡は認められない。

プレートの表面、すなわちTFE/PDMOF膜側をガラス・ドームで覆う。このガラス・ドームはプレートの表面にある薄膜に対して気密シールを形成するためのO-リング・シールを有する。プレートを、だいたい半分が水で満たされ、上部が開口した容器の上部に置くことで、水蒸気を含む空間を水とプレートの底部との間に形成する。

$N_2$ をパージした後、DRIERITE (商標) の商品名で売られている $CoCl_2$ が含まれた無水の $CaSO_4$ を上記ドーム内の皿のなかに入れる。DR

IERITEは青色で、湿気を帯びるとピンク色となる。皿の中のDRIERITEもまた比較対照としてドームの外側に置く。この日の相対湿度は30%である。

1時間以内に、比較対照のDRIERITEはピンク色の $CoCl_2$ と青色の $CoCl_2$ とが存在することによりラベンダー色に変化する。ドーム内のDRIERITEは20分でラベンダー色に変化し、1時間30分で完全にピンク色と



なる。このことは、TFE/PDMOFで覆われたプレートを蒸気が通ることを示している。5時間後、比較対照はラベンダー色のままである。

### 実施例 13

この実施例は、本発明の水溶性コロイドを用いてPTFE上にTFE/PDMOFポリマーからなる粘着性の層を形成する2つの方法を説明する。

#### 第1部

実施例4の第2部と同様にして調製した10gのTFE/PDMOF ( $-SO_2H$ ) コロイド (21%固形分) に対して、商標FC-143として米国ミネソタ州ミネアポリスの3M社より販売されている界面活性剤  $n-C_{17}F_{15}CO_2-NH^{4+}$  を0.03g添加する。これによって透明な流動性の液体が得られ、この液体によって商標TEFLON (400-60-0 Merge IT 0136.7 DPF Lot 12272) としてDuPont社から販売されているPTFE繊維束を濡らす。繊維をコロイドに15分間にわたって浸漬する。過剰の液体を振るい落とした後、繊維を乾燥させ、つづいて200℃に数秒間さらすことで加熱することによってTFE/PDMOFを凝集させる。繊維の束がぴんと張って明らかに被覆されている。

#### 第2部

第1部で使用したものと同様のPTFE繊維の束からなる別の資料を、ベンゾフェノンからのナトリウムケチル (sodium ketyl) によって表面エッチングを施す。ナトリウムケチルは、1g (0.043mole) のNaを3.6g (0.042mole) のベンゾフェノンが含まれる100mlのテトラヒドロフランに添加し、 $N_2$ パ

ージによって最初に脱ガス処理し、続いて酸クロマトグラフアルミナ (acid chromatographic alumina) からなるベッドに通して乾燥させることで調製することができる。このことは、酸素および湿気を取り除くために $N_2$ パージされた状態で200mlの三口丸底フラスコ内で実施する。

顕微鏡用スライドの周りを表面エッチング繊維 (surface etched fibers) で巻き付け、15分間にわたってケチル溶液に浸す。繊維が巻かれたスライドを水で濯ぎ、つぎにアセトンで濯ぐことで残余のベンゾフェノンを取り除き、つづいて水に浸漬する。FC-143を添加しない点以外は第1部で使用したのと同様

のコロイドによって15分間にわたって繊維を浸した後、過剰の液体を振るい落とす。繊維を乾燥させ、177℃、15分間加熱する。この生成物の一部を再度浸漬し、乾燥/加熱行程を上記のようにして繰り返す。再浸漬した生成物の一部を3時間にわたって水に浸したが被覆の変化は認められない。

#### 実施例14

この実施例は、耐水性の多孔性PTFEにTFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) イソプロピルアルコールコロイドを含浸させることを説明する。

1994年6月6日に公布されたPCT公報WO49/005111に開示されているようにして5" 円からなる微孔性の白色PTFEをエンブロイダリー・フープで引き伸ばしたままの状態にし、実施例10の試料1にもとづいて作った10gの凍結乾燥TFE/PDMOFコロイドと50gのイソプロピルアルコールとを室温で超音波処理することで作られたPTFEにTFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) イソプロピルアルコールコロイドで処理する。アルコールコロイドは、容易に多孔性PTFEを貫通し、それを半透明なものにする。乾燥後、最終生成物が72% TFE/PDMOFを含むまで上記方法を繰り返す。減圧下でアセトンが薄膜に引き込まれるので、生成物はある程度の多孔性 (porosity) を保つ。

#### 実施例15

この実施例は、TFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) 繊維の調製を説明するものである。

TFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) コロイド/水 (固形分22.2%) を実施例1の第1部と同様に調製し、20番の針が取り付けられたシリンジに充填する。このコロイドをペトリ皿に入った濃HClの中に注ぎ出すことで約2インチ (5センチメートル) の長さの糸にする。コロイドはゲル繊維になろうとし、ゲルから水を取り除くので酸の中でストリエーション (striations) が見られる。弱いゲル繊維をやさしく顕微鏡用スライド上に滑らせ、該スライド上の過剰な液体を紙で吸収する。

150℃で加熱した後は、破断することなく繊維を曲げたり引っ張ったりすることができる。

### 実施例 16

この実施例は、チキソトロープTFE/PDMOFコロイドを説明するためのものである。

Polysciences (Warrington, Pennsylvania) から得た0.5 ml の2%ポリアクリル酸 (分子量4,000,000) を2 ml の2.2%TFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) (IXR14.5) (EW1070) コロイド/水に添加する。ヘテロな混合物をキャビテーション・モードで超音波処理する。混合物はホモジーニアスな低粘度液体を急速に形成し、そのままでは透明なゲルとなる。また、超音波処理によって、ゲルは再び流体となる。

### 実施例 17

この実施例は、コロイドと他のコロイドとの混合物を説明するものである。

実施例1、第1部にもとづいて製造される23%固形分含有のTFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) 2 gを以下のコロイドと混合する。

水溶性パーフルオロアルコキシ分散− (Teflon (登録商標) 335−DuPont)

製品：厚い、しかし多孔性

水溶性PTFE分散− (Teflon (登録商標) 3170−DuPont)

製品：厚い、しかし多孔性

水溶性フッ素化エチレンプロピレン分散− (Teflon (登録商標) 1201−DuPont)

製品：濁っており、厚く、さらに多孔性

上記の3通りの実験は、さらにDuPont CompanyによってLUDOX (登録商標) で販売されている2 ml のシリカ・コロイドを添加することで繰り返される。コロイドはすべての場合において、粘性があり、注ぐのが遅くなる液体として存続する。

### 実施例 18

この実施例は、本発明にもとづくTFE/PDMOF (金属塩の形) コロイドの調製を説明するためのものである。

#### 第1部

第1部は、金属化合物によるTFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) コロイドの変換を説明する。いろいろな炭酸塩および重炭酸塩を使用する。なぜなら、CO<sub>2</sub>は反応が生じた際に気泡として放出される。気泡は炭酸塩のいくつかは水に対する溶解性が非常に低いにもかかわらず各実施例において直ちに見られる。

実施例4のように調製した3mlのTFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) (IX R14.5) (EW1070)コロイド(15.8%固形分)を1オンスのバイアルに充填する。表4に示したように炭酸塩および重炭酸塩の全量を加え、その結果を表4に示す。

表 4

添加物 (mg概算)	即時観察		1時間後		6時間後	
	粘度	透明度	粘度	透明度	粘度	透明度
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (40)	低	+	低	+	低	+
$\text{NaHCO}_3$ (40)	低	+	粘り気有り	+	粘り気有り	+
$\text{CaCO}_3$ (15) (50)	低 高め	+	低い ゲル	+	低い ゲル	+
$\text{ZnCO}_3$ (45)	低	くもり 未対応 $\text{ZnCO}_3$		濁る		濁る
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (50)	低	+	低	+	低	+
$\text{MgCO}_3$ (45)	低	多しくもり	低	くもり	低	くもり

+ 淡いコハク色

+ 淡いコハク色

+ 淡いコハク色

## 第2部

第2部は、ナトリウム塩のかたちで薄膜からTFE/PDMOFコロイドを作る方法を説明する。

TFE/PDMOF (−SO<sub>3</sub>H形) (IXR14.5) (EW1070) 薄膜

を5日間にわたって水溶性4%NaOHに浸し、それによってナトリウム塩のかたちに変換する。生成物を濯ぎ、1時間水に浸し、さらに乾燥する。60gのこの生成物を薄膜のかたちで60gのポリマーを使用すること以外は実施例1、第1部の手順にしたがってコロイドに変換する。生成物は非常に粘度が高く、はちみつのような粘りである。ベンゼンを蒸発させることで、無色、透明な非常に粘度の高いかたまりが残る。

#### 実施例19

この実施例はTFE/PDMOF(−SO<sub>3</sub>H形)コロイドの安定性を例証する。表5に記載したコロイドを調製の日から室温で保存したが、示した期間経過後、変化せず。

表5

材料	月齢	IXR	EW (g)	H <sub>2</sub> O ml	ベンゼン ml	時間 hrs.	温度 °C	固形分 含有量
1	5.5	14.7	1080 (25)	200	50	5	230	10
2	5.5	14.7	1080 (20)	200	0	5	230	6.6
3	5	23	1500 (30)	200	50	5	230	8.0
4	5	14.7	1080 (436)	200	50	5	230	23.0
5	3.5	14.5	1070 (600)	2000	0	5	230	15.8

#### 実施例20

表6に示すように、液体組成物を23IXR(1500EX)のTFE/PDMOFコポリマー(−SO<sub>3</sub>H形)からなるビーズを種々の量で、かつ種々の温度および時間で水を用いて調製する。実施例1の手順、第1部(脚注参照)を除いて、第2部を用いる。結果として生ずる組成物を不溶性の材料について試験し、沈殿させ、透明な液体を排出し、固形分の重量%を決定する。第3、4、および

5部では、非分散水膨潤ペレットを濾過によって回収し、水で濯ぎ、さらに乾燥して第8部に使用する。

充填量に対する透明液体中の1500EWポリマーの量を溶液取量の決定に使用する。表中の「重量%ゴール」のカラムは、充填したポリマーの全100%が

分散することを仮定する。この実施例は、充填したポリマーのパーセンテージとしての溶液収量は、実施の温度の作用 (function) によるもので、充填量とか温度での時間の長さの作用ではない。260℃ (第2部から第5部) で、希釈または加熱時間にかかわらず、約48%が透明液体相に分散し、残りが非分散ペレットとして回収される。300℃ (第6部から第8部) では、すべてのポリマーが液体相に入る。さらに、260℃で第2部ないし第5部から回収されたペレットの不溶性分画は、300℃ (第8部) で完全に液体相に分散され、不溶性ペレットは残らない。

1500 EWポリマーの透明液体分散は、10重量%を上回る固形分がある場合を除いて無期限的に安定である。14.6%固形分を含有する第7部由来の液体を、数日後、かすんだ堅いゲルの中にセットアップする。ゲル10部に対してメタノール1部を加えることで、そのゲルを壊す。周囲温度および圧力下でガラスジャーの中で振とうした後、ゲルはかなりの流体となる。

表 6

部	重量% ゴール	振とう管 温度	時間 (hr)	重量% 溶液	溶液 収量	コメント
1*	14.9	230°C	5	6.8	45.7%	実施例2, 3部
2	16.7	260°C	5	8.4%	50.4%	ペレット残
3	9.1	260°C	5	4.0	44%	ペレット残
4	9.1	260°C	24	4.4	48.4%	ペレット残
5	13.0	260°C	8	6.5	49.8%	ペレット残
6	9.1	300°C	5	9.0	98.9%	透明液体
7	15.0	300°C	5	14.6	97.3	ペレット無
8	9.1	300°C	5	6.7	87.9	260℃実施から 不活性

\*実施例2、第3部をここでは繰り返した(ベンゼンを含む)。

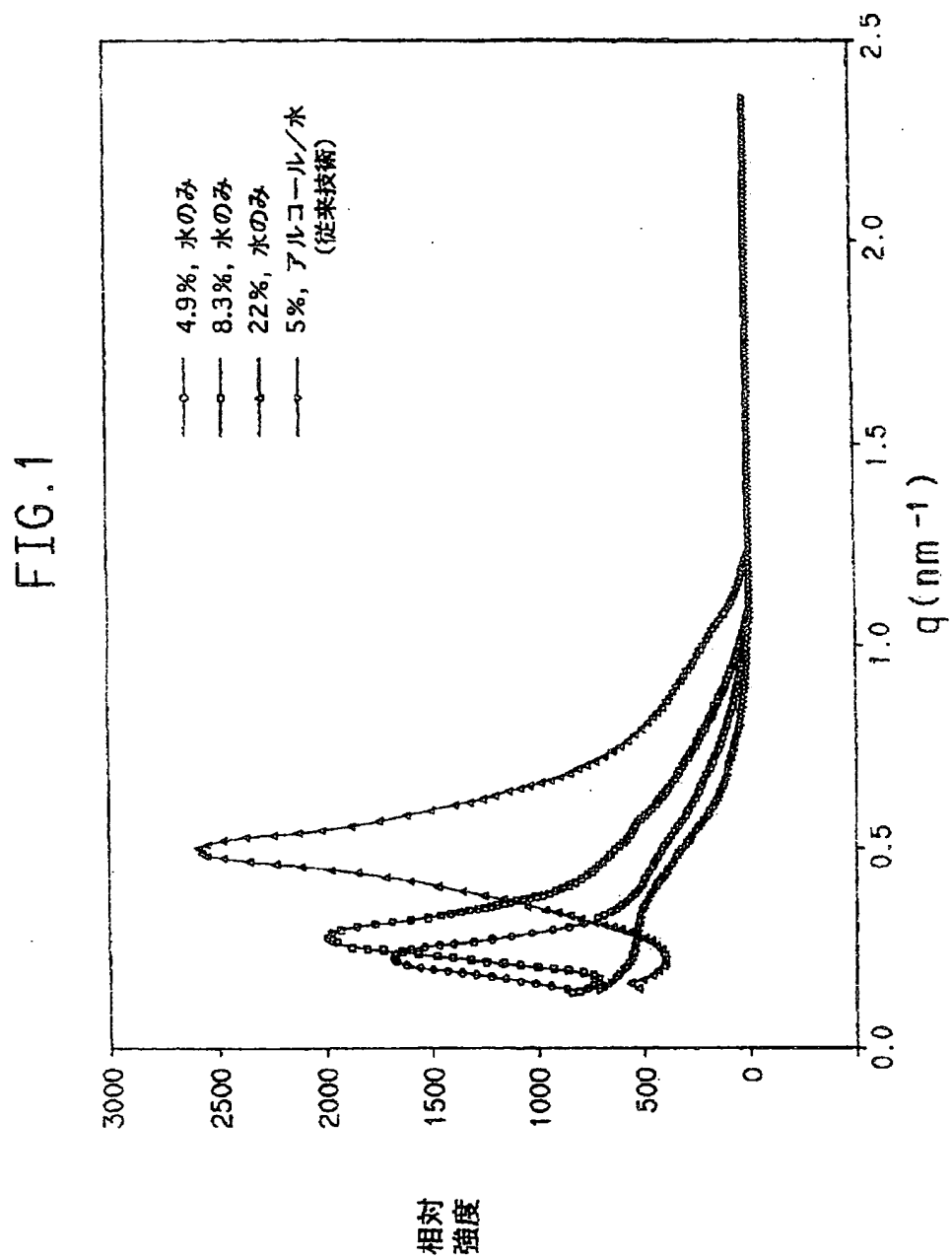
#### 実施例 2 1

実施例5の手順 (0.026当量のSO<sub>3</sub>H基を含む14.5 I X R-1070 EWポリマー) によって作られた液体組成物100gと水20mlとを、20mlの水と0.62g (0.026当量) の水酸化リチウムとからなる溶液に、

7分間かけて攪拌しながら加える。結果として生ずる透明な液体は、24.5%固形分を含む。透明なままの溶液は、非常に明るい琥珀色を呈し、適度の粘度を保つので数ヶ月にわたって流れることはない。KAPTON (商標) ポリイミド薄膜 (DuPont Company) 上に容易にキャストして225℃で硬化させることで、透明な無色の被膜を得ることができる。この被膜は、滑らかで強い透明な薄膜として剥離させることができる。1070EWポリマーのリチウム塩 ( $-\text{SO}_3\text{Li}$ ) からなるキャスト・薄膜は、プロトン形 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) と比較して高温による硬化後に特に淡い色をしたままでいることが良好である。



【図1】



【図2】



FIG.2

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年10月12日(1998.10.12)

【補正内容】

請求の範囲

1. 固形状の組成物であって、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、該ポリマーの水素原子およびハロゲンの全体数の少なくとも90%がフッ素原子であり、かつ該粒子の少なくとも25重量%は、粒度が2nmないし30nmであることを特徴とする組成物。
2. 前記粒子の少なくとも50重量%が2nmないし30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項1に記載の組成物。
3. 前記粒子の少なくとも90重量%が2nmないし30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項1に記載の組成物。
4. 前記組成物は室温で水に分散可能であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。
5. 前記組成物は室温で水の中で安定なコロイドを形成することを特徴とする請求項4に記載の組成物。
6. 前記組成物はカルボニル結合を含む成分が実質的に無いことを特徴とする請求項1に記載の組成物。
7. 前記イオン交換ポリマーは、過フッ素化されていることを特徴とする請求項1に記載の組成物。
8. 水溶性の液体組成物であって、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を0.5ないし50重量%含み、該ポリマーの水素原子およびハロゲンの全体数の少なくとも90%がフッ素原子であり、かつ該粒子の少なくとも25重量%は粒度が2nmないし30nmであることを特徴とする組成物。
9. 前記粒子の少なくとも50重量%が2nmから30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項8に記載の組成物。

10. 前記粒子の少なくとも90重量%が2 nmないし30 nmの粒度を持つことを特徴とする請求項8に記載の組成物。

11. 前記組成物はアルコールを実施的に含まないことを特徴とする請求項8に記載の組成物。

12. 前記組成物は有機液体を実施的に含まないことを特徴とする請求項8に記載の組成物。

13. 前記液体媒体は本質的に水からなることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

14. 前記組成物は安定なコロイドであることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

15. 5ないし40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項8に記載の組成物。

16. 10ないし40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項8に記載の組成物。

17. 20ないし40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項8に記載の組成物。

18. 水溶性の液体組成物であって、5重量%以下の水と、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる0.5ないし50重量%の粒子とを含み、該ポリマーの水素原子およびハロゲンの全体数の少なくとも90%がフッ素原子であり、さらに該粒子の少なくとも25重量%は粒度が2 nmないし30 nmであることを特徴とする組成物。

19. 前記粒子の少なくとも50重量%が2 nmから30 nmの粒度を持つことを特徴とする請求項18に記載の組成物。

20. 前記粒子の少なくとも90重量%が2 nmないし30 nmの粒度を持つことを特徴とする請求項18に記載の組成物。

21. 前記組成物は実質的に水を含まないことを特徴とする請求項18に記載の組成物。

22. 前記組成物は安定なコロイドであることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

23. 5ないし40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項18に記載の組成物。

24. 10ないし40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項18に記載の組成物。

25. 20ないし40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項18に記載の組成物。

26. 前記非水溶性の液体媒体は、極性で低分子の有機液体を含むことを特徴とする請求項18に記載の組成物。

27. 前記液体媒体は、水混和性有機液体であることを特徴とする請求項26に記載の組成物。

28. 前記液体媒体は、最も好ましい有機液体としては、低級(C<sub>1-4</sub>)アルコール、酢酸、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、アセトニトリル、テトラメチレンサイクリックスルホン、サクシノニトリル、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項27に記載の組成物。

29. 液体組成物であって、0.5ないし50重量%の高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子と、異なる組成の粒子とを液体分散媒体に含み、さらに、該ポリマーの水素原子およびハロゲンの全体数の少なくとも90%がフッ素原子であり、前記イオン交換ポリマーからなる粒子は、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が3以下であり、該粒子の少なくとも25重量%は粒度が2nmないし30nmであることを特徴とする組成物。

30. 前記粒子の少なくとも50重量%が2nmから30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項29に記載の組成物。

31. 前記粒子の少なくとも90重量%が2nmないし30nmの粒度を持つことを特徴とする請求項29に記載の組成物。

32. 前記異なる組成からなる粒子は、充填剤、触媒、伝導性粒子、強化フィブ

リル、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項29に記載の組成物。

33. 水溶性の液体組成物を調製する方法であって、ポリマーを2 nmから30 nmの粒度を持つ粒子が少なくとも25重量%含まれる粒子にするために、加圧された容器内でポリマーを水溶性の液体分散媒体に接触させる接触工程を有し、前記容器の内容物を冷やして100℃以下にすること、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーからなる粒子を含む水溶性の液体組成物を回収することで、スルホン酸塩官能基を持ち、該ポリマーの水素原子およびハロゲンの全体数の少なくとも90%がフッ素原子であり、イオン交換率が33以下である高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを持つ粒子を含む水溶性の液体組成物を調製することを特徴とする方法。

34. 前記接触工程は、実質的に水混和性アルコールを含まない分散媒体中で、150℃から350℃の温度でもって実施し、さらに前記容器の内容物を十分に攪拌し、少なくとも150秒<sup>-1</sup>の剪断力に容器の内容物をさらすことを特徴とする請求項33に記載の方法。

35. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程の際に、前記攪拌は前記容器の内容物を少なくとも300秒<sup>-1</sup>の剪断力にさらすことを特徴とする請求項34に記載の方法。

36. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程の際に、前記攪拌は前記容器の内容物を少なくとも1000秒<sup>-1</sup>の剪断力にさらすことを特徴とする請求項34に記載の方法。

37. 前記方法は攪拌オートクレープ内で実施されることを特徴とする請求項33に記載の方法。

38. 前記方法は耐酸性の容器内で実施されることを特徴とする請求項33に記載の方法。

39. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程を行う時間は10時間以下であること特徴とする請求項33に記載の方法。

40. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程を行う時間は5時間以下であることと特徴とする請求項33に記載の方法。

41. 前記分散媒体に接触させる前記接触工程を行う温度は220℃ないし300℃であることを特徴とする請求項34に記載の方法。

42. 前記分散媒体は、実質的に水混和性有機化合物を含まないことを特徴とする請求項33に記載の方法。

43. 前記分散媒体は、本質的に水からなることを特徴とする請求項33に記載の方法。

44. 回収された前記水溶性の液体組成物は、5重量%ないし40重量%のイオン交換ポリマーを含むことを特徴とする請求項33に記載の方法。

45. 前記分散媒体は、非反応性、実質的に水不混和性有機化合物および二酸化炭素からなる群から選択される分散補助添加剤を0.5重量%ないし75重量%含むことを特徴とする請求項33に記載の方法。

46. 前記イオン交換ポリマーは過フッ素化されていることを特徴とする請求項33に記載の方法。

47. 固形組成物を生成するために、前記水溶性の液体組成物から液体成分を除去する工程をさらに含むことを特徴とする請求項33に記載の方法。

48. 前記液体成分を除去する工程は、前記イオン交換ポリマーの凝集温度より

も低い温度で蒸発を行うことで実施することを特徴とする請求項47に記載の方法。

49. 前記回収された液体組成物を $H_2O_2$ と接触させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項33に記載の方法。

50. 前記接触工程の間、前記ポリマーはスルホン酸のかたちであることを特徴とする請求項33に記載の方法。

51. 前記ポリマーは、最初スルホン酸のかたちであり、前記接触工程は、弱酸の金属またはアンモニウム塩の存在下で行うことで、前記回収された水溶性液体組成物内の前記粒子を金属またはアンモニウム塩のかたちにすることを特徴とする請求項33に記載の方法。

52. スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたポリマーからなる薄膜を製造する方法であって、液体分散媒体を含む液体組成物と、スルホン酸塩官能基を持ち、該ポリマーの水素原子およびハロゲンの全体数の少なくとも90%がフッ素原子であり、イオン交換比率が33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、かつ該粒子の少なくとも25重量%は、粒度が2nmないし30nmである高度にフッ素化された0.5重量%ないし50重量%のイオン交換ポリマーとを含む液体組成物をキャストする工程と、前記組成物から前記液体分散媒体を取り除くことで前記イオン交換ポリマーからなる非凝集薄膜を形成する工程とを有することを特徴とする方法。

53. 前記イオン交換ポリマーの凝集温度よりも高い温度に前記非凝集薄膜を加熱することを特徴とする請求項52に記載の方法。

54. 前記液体分散媒体はさらに界面活性剤を含むことを特徴とする請求項52に記載の方法。

55. スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーからなる長く伸びた形状の製品を作る方法であって、

液体分散媒体と、スルホン酸塩官能基を持ち、該ポリマーの水素原子およびハロゲンの全体数の少なくとも90%がフッ素原子であり、イオン交換比率が33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、かつ該粒子の少なくとも25重量%は、粒度が2nmないし30nmである高度にフッ素化された0.5重量%ないし50重量%のイオン交換ポリマーとを含む液体組成物を押し出す工程と、前記液体分散媒体を前記押し出された組成物から除去することで前記イオン交換ポリマーからなる非凝集に形状化された製品を形成する工程とを有することを特徴とする方法。

56. 前記イオン交換ポリマーの凝集温度よりも高い温度に前記非凝集に形状化された製品を加熱することを特徴とする請求項55に記載の方法。

57. 前記形状化された製品は繊維であることを特徴とする請求項55に記載の方法。

58. スルホン酸塩官能基を持つ高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含



む製品を製造する方法であって、液体分散媒体を含む液体組成物と、スルホン酸塩官能基を持ち、イオン交換比率が33以下である高度にフッ素化したイオン交換ポリマーからなる粒子を含み、該ポリマーの水素原子およびハロゲンの全体数の少なくとも90%がフッ素原子であり、かつ該粒子の少なくとも25重量%は、粒度が2nmないし30nmである高度にフッ素化された0.5重量%ないし50重量%のイオン交換ポリマーとを含む液体組成物を、基質に塗布する工程と、前記液体組成物から前記液体分散媒体を除去することによって非凝集イオン交換ポリマーを形成する工程とを有することを特徴とする方法。

59. 前記イオン交換ポリマーの凝集温度よりも高い温度に前記非凝集イオン交換

ポリマーを加熱することを特徴とする請求項58に記載の方法。

60. 前記基質は非孔質性であり、前記イオン交換ポリマーは前記基質上に表面被覆を形成することを特徴とする請求項58に記載の方法。

61. 前記基質は、多孔性で、前記基質の内側に前記イオン交換ポリマーが取り込まれる部分を少なくとも持つことを特徴とする請求項63に記載の方法。

62. 前記液体組成物は、さらに異なる組成の粒子を含むことを特徴とする請求項58に記載の方法。

63. 前記基質は、前記イオン交換ポリマーとは異なる組成を持つフルオロポリマーを有し、前記液体分散媒体は水溶性であり、さらに前記基質に対する前記イオン交換ポリマーの粘性を高める界面活性剤を含むことを特徴とする請求項58に記載の方法。

64. 前記基質は、前記基質に対する前記イオン交換ポリマーの粘性を高めるために前記組成物の塗布に先立って処理される前記イオン交換ポリマーとは異なる組成を持つフルオロポリマーを有することを特徴とする請求項58に記載の方法。

。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. national Application No.

PCT/US 97/18423

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L27/18 C08J3/03 C08J3/09 C08J5/18 C08J5/22  
 D01F6/32 C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08J D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 065 369 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 8 December 1982 & US 4 433 082 A cited in the application	
A	WO 95 24976 A (DOW CHEMICAL CO) 21 September 1995	
A	EP 0 326 632 A (DOW CHEMICAL CO) 9 August 1989	
A	EP 0 030 104 A (ASAHI GLASS CO LTD) 10 June 1981	
A	GB 1 286 859 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 23 August 1972	
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 1998

Date of mailing of the international search report

12/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Postfach 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040. Tr. 31 851 800 0  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 97/18423

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 245 144 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 11 November 1987 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

Information on parent family members

PCT/US 97/18423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0066369 A	08-12-82	US 4433082 A	21-02-84
		AU 563385 B	09-07-87
		AU 8307682 A	11-11-82
		BR 8202396 A	12-04-83
		CA 1178000 A	13-11-84
		JP 1374779 C	22-04-87
		JP 57192464 A	26-11-82
		JP 61040267 B	08-09-86
		JP 1747169 C	25-03-93
		JP 4035226 B	10-06-92
		JP 61078440 A	22-04-86
		SU 1286108 A	23-01-87
		US 4453991 A	12-06-84
WO 9524976 A	21-09-95	AU 2101295 A	03-10-95
		CA 2185554 A	21-09-95
		CN 1146168 A	26-03-97
		EP 0750531 A	02-01-97
		JP 9510391 T	21-10-97
		NO 963862 A	13-11-96
EP 0326632 A	09-08-89	US 4731263 A	15-03-88
EP 0030104 A	10-06-81	JP 1305602 C	13-03-86
		JP 56072022 A	16-06-81
		JP 60031328 B	22-07-85
		JP 1434112 C	07-04-88
		JP 56081342 A	03-07-81
		JP 62044570 B	21-09-87
		CA 1147488 A	31-05-83
GB 1286859 A	23-08-72	US 4341685 A	27-07-82
		DE 1959142 A	02-07-70
		FR 2024289 A	28-08-70
EP 0245144 A	11-11-87	NL 6917096 A,B,	28-05-70
		FR 2597491 A	23-10-87
		JP 62258739 A	11-11-87

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)	
C 0 8 J	7/04	C 0 8 J	3/03	CEW
D 0 1 F	6/32			

(72)発明者    ハワード、エドワード、ジョージ、ジュニア  
                  アメリカ合衆国 19707    デラウェア州  
                  ホッケシン    オールド    パブリック    ロー  
                  ド    844

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**